# (19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出顧公開番号

# 特開平6-214412

(43)公開日 平成6年(1994)8月5日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FΙ		技術表示箇所
G03G 5/0	06 312	9221 - 2H			
C08G 64/0	06 NPT	9362 — 4 J			
C08L 69/0	00 KKK	9363 - 4 J			
G 0 3 G 5/0	101	9221 – 2H			
			審査請求	未請求 請求項の数4	FD (全 13 頁)
(21)出願番号	<b>特顧平5-20813</b>	•	(71)出顧人	000005496	
				富士ゼロックス株式会	社
(22)出願日	平成5年(1993)1	月14日		東京都港区赤坂三丁目	3番5号
			(72)発明者	小林 智雄	
				神奈川県南足柄市竹松	1600番地 富士ゼロ
				ックス株式会社内	
			(72)発明者	真下 清和	
1				神奈川県南足柄市竹松	1600番地 富士ゼロ
				ックス株式会社内	
			(72)発明者	石井 徹	
				神奈川県南足柄市竹松	1600番地 富士ゼロ
				ックス株式会社内	
			(74)代理人	弁理士 渡部 剛	
	·				最終頁に続く
			1		

# (54) 【発明の名称】 電子写真感光体

# (57)【要約】

【目的】 耐摩耗性の向上と本来の電気特性や画質特性 の両立した電子写真感光体を提供する。

【構成】 導電支持体上に形成された感光層が、電荷輸 送材料として、トリフェニルアミン系化合物の少なくと

も一種とベンジジン系化合物の少なくとも一種の混合物、 を含み、結着樹脂として、繰り返し単位が下記構造式 (III) で示されるポリカーポネート樹脂を含有する 【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に、感光層を有する電子 写真感光体において、該感光層が、電荷輸送材料とし て、下記一般式(I)で示されるトリフェニルアミン系 化合物の少なくとも一種と

[化1]

$$\mathbb{R}_{2}^{\mathbb{R}_{1}}$$
 (1)

(式中、 $R_1$  および $R_2$  は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルコキシ基または炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を表わし、 $R_3$  は、水素原子、炭素数 $1\sim4$ のアルキル基または炭素数 $6\sim1$ 2のアリール基を表わす。)下配一般式(II)で示されるペンジジン系化合物の少なく※

※とも一種の混合物を含み、結着樹脂として、繰り返し単位が下記構造式(III)で示されるポリカーポネート樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。 【化2】

$$\begin{array}{c|c} (R_5)_{n} & & \\ \hline \\ (R_6)_{n} & & \\ \end{array}$$

(式中、R、およびR、'は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わし、R。、R。'、R。およびR。'は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アル★30

★コキシ基、ハロゲン原子または置換アミノ基を表わし、m、m' およびn、n' は、それぞれ  $1\sim 2$  の整数を意味する。)

【請求項2】 電荷輸送材料におけるトリフェニルアミン系化合物とペンジジン系化合物との組成重量比が、20:80~80:20の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】 電荷輸送材料とポリカーポネート系樹脂 との組成重量比が、60:40~40:60の範囲にあ ることを特徴とする請求項1または2に記載の電子写真 感光体。

【請求項4】 感光層が、電荷発生層と電荷輸送層を順次積層した構造からなり、ポリカーボネート系樹脂と電荷輸送材料を電荷輸送層に含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真感光体に関し、さらに詳しくは、特定のポリカーポネート系樹脂と特定のトリフェニルアミン系化合物とペンジジン系化合物とを組み合わせて用い、耐摩耗性、クリーニング性、環境安定性に優れた高耐久性の電子写真感光体に関する。

[0002]

【化3】

【従来の技術】近年、電子写真技術は、高速かつ高印字の品質が得られるという利点を有するために、複写機およびレーザーピームプリンター等の分野において、著しく発展してきた。これらの電子写真技術において用いられる電子写真感光体としては、従来からセレン、セレンーテルル合金、セレンーヒ素合金、硫化カドミウム等の無機光導電材料を用いたものが広く知られている。一

--150--

方、これらの無機光導電材料を用いた電子写真感光体に 比べ、安価で製造性および廃棄性の点で優れた利点を有 する有機光導電材料を用いた電子写真感光体の研究も活 発化してきている。中でも、露光により電荷を発生する 電荷発生層と電荷を輸送する電荷輸送層を積層した機能 分離型の有機積層型感光体は、感度、帯電性およびその 繰り返し安定性等、電子写真特性の点で優れており、種 々の提案がなされ、また実用化されている。

【0003】これらの有機積層型感光体では、上記の電 子写真特性に関しては十分な性能を有するものが開発さ れてきているが、有機材料で構成されているため、機械 的外力に対する耐久性、すなわちトナー、現像剤、用 紙、クリーニング部材等からの直接的負荷による感光体 表面の摩耗や傷等の発生およびトナーフィルミング等の 異物付着等によって、画質欠陥が生じる問題や、あるい はコロナ放電により発生するオゾン、窒素酸化物等の低 抵抗物質やコピー用紙により生じる紙粉等が感光体表面 に付着蓄積することにより引き起こされる高温環境下で の画像流れの問題等があり、感光体の寿命を制限してい る。また、複写機、プリンターのカラー化、高速化に伴 って、プロセスの複雑化、高ストレス化が進みつつあ り、これらの点からも高耐久性が要求されている。これ らの問題点を解決するために、種々の対策が検討されて おり、例えば、感光体表面層の結着樹脂として各種のポ リカーポネート樹脂を用いるものが提案されている(特 開昭60-172044号公報、特開昭62-2473 74号公報、特開昭63-148263号公報、特開平 2-254459号公報)。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】ところが、従来提案された樹脂を結着樹脂として用いると、耐久性の比較的良好な電子写真感光体が得られるが、未だ十分満足できるものはない。すなわち、それらの樹脂を用いて形成され\*

R<sub>1</sub>

(式中、 $R_1$  および $R_2$  は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルコキシ基または炭素数  $1 \sim 4$  のアルキル基を表わし、 $R_3$  は、水素原子、炭素数  $1 \sim 4$  のアルキル基または炭素数  $6 \sim 1$  2 のアリール基を表わす。)下記一般式(II)で示されるペンジジン系化合物の少なく

た強膜の機械的強度は、必ずしも十分なものとはいえ ず、複写機中で長期間繰り返し使用した場合、感光層の 表面が摩耗することによって、感光体の膜厚が変化して 感度が低下するため、コピーにカプリが生じたり、帯電 電位が低下し、コピー濃度が低下するという問題、ある いは傷、トナーフィルミング等の異物付着等による画質 欠陥が発生するという問題があった。また、従来提案さ れている電荷輸送材料を単独で用いた場合、塗膜の機械 的強度、トナーの付着や感光層表面とクリーニングブレ ードとの摺動音の発生等を改善することができず、電気 特性および画質特性に著しい影響を与えることが分っ た。また、特開平2-254459号公報において本発 明者等が、先に提案したものは、ベルト状感光体に着眼 しているため、ドラム型感光体に関しては改善の余地が あった。本発明は、上記のような実情に鑑みてなされた ものである。すなわち、本発明の目的は、耐摩耗性の向 上と本来の電気特性や画質特性の両立した電子写真感光 体を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、感光層の電荷輸送材料と結着樹脂の組み合わせについて、種々検討した結果、結着樹脂として、ある特定のポリカーポネート系樹脂を用い、電荷輸送材料としてトリフェニルアミン系化合物とペンジジン系化合物との混合物を用いる、結着樹脂と電荷輸送材料の特定の組み合わせによって、本来の電気特性や画質特性を両立させ、優れた耐摩耗性の向上が達成されることを見出だし、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、導電性支持体上に、 感光層を有する電子写真感光体において、その感光層 が、電荷輸送材料として、下記一般式(I)で示される トリフェニルアミン系化合物の少なくとも一種と 【化4】

とも一種の混合物を含み、結着樹脂として、繰り返し単位が下記構造式(III)で示されるポリカーポネート樹脂を含有することを特徴とする。

【化5】

**(I)** 

(式中、R4 およびR4 'は、同一でも異なってもよ く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲ 10 m、m′およびn、n′は、それぞれ1~2の整数を意 ン原子を表わし、Rs、Rs′、RsおよびRs′は、 同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アル\*

\*コキシ基、ハロゲン原子または置換アミノ基を表わし、 味する。)

[化6]

$$\begin{array}{c|c}
 & CH^3 & CH^$$

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の 電子写真感光体は、感光層が単層構造のものであって も、あるいは電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離され た積層構造のものであってもよい。導電性支持体上に被 覆される感光層には、少なくとも電荷発生材料、電荷輸 送材料および結着樹脂を含有する。図1および図2は、 本発明の積層構造型電子写真感光体の断面を示す模式図 である。図1において、導電性支持体1上に電荷発生層 2 およびその上に積層された電荷輸送層 3 からなる感光 層が形成されている。図2においては、さらに導電性支 持体1と電荷発生層2の間に下引層4が設けられてい

【0008】導電性支持体としては、アルミニウム、ニ ッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類、およびアル ミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレ ス、金、パナジウム、酸化錫、酸化インジウム、ITO 等の薄膜を設けたプラスチックフィルム等あるいは導電 性付与剤を塗布または含浸させた紙およびプラスチック フィルム等が挙げられる。これらの導電性支持体は、ド ラム状、シート状、プレート状等、適宜の形状のものと して使用されるが、これらに限定されるものではない。 さらに必要に応じて、導電性支持体の表面は、画質に影 40 響のない範囲で各種の処理を行うことができる。例え ば、表面の酸化処理や薬品処理、および着色処理等また は砂目立て等の乱反射処理などを行うことができる。

【0009】本発明において電荷発生層に含まれる電荷 発生材料としては、非晶質セレン、結晶性セレンーテル ル合金、セレンーヒ素合金、その他のセレン化合物およ びセレン合金、酸化亜鉛、酸化チタン等の無機系光導電 性材料、フタロシアニン系、スクアリリウム系、アント アントロン系、ペリレン系、アゾ系、アントラキノン

機顔料および染料が用いられる。

- 【0010】また、電荷発生層における結着樹脂として は、ポリピニルプチラール樹脂、ポリピニルホルマール 樹脂、部分変性ポリピニルアセタール樹脂、ポリカーポ ネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩 化ピニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ酢酸ピニル樹 脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、シリコーン樹 脂、フェノール樹脂、ポリーN-ピニルカルパゾール樹 脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではな い。これらの結着樹脂は単独または2種以上混合して用 いることができる。
- 【0011】さらに、電荷発生層を設ける際に用いられ 30 る溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパ ノール、n-プタノール、ペンジルアルコール、メチル セロソルプ、エチルセロソルプ、アセトン、メチルエチ ルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸 n-プ チル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、塩化メチレ ン、クロロホルム等、通常の有機溶剤が挙げられる。こ れらの溶剤は単独または2種以上混合して用いることが できる。電荷発生材料と結着樹脂との配合比は、体積比 で5:1~1:2の範囲が好ましい。また、電荷発生材 料、結着樹脂および溶剤からなる塗布液の塗布方法とし ては、プレードコーティング法、ワイヤーパーコーティ ング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング 法、ピードコーティング法、エアーナイフコーティング 法、カーテンコーティング法等、通常の方法が採用され る。電荷発生層の厚みは、一般的に $0.05\sim5\mu m$ 、 好ましくは $0.1\sim2.0\mu m$ が適当である。

【0012】本発明において電荷輸送層に含まれる電荷 輸送材料としては、前記一般式(I)で示されるトリフ エニルアミン系化合物(式中のRI~R。は前配と同 系、ピレン系、ピリリウム塩、チアピリリウム塩等の有 50 じ)および一般式(II)で示されるペンジジン系化合物

(式中のR4~R6、R4~~~R6 / およびm、m'、n、n'は前配と同じ)の混合物が使用される。このうち、トリフェニルアミン系化合物の具体例を表1に、ペンジジン系化合物の具体例を表2および表3にそれぞれ\*

記載する。 【0013】 【表1】

化合物	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>8</sub>
No.		_	
I - 1	H	Н	4-CH <sub>8</sub>
2	H	H	4-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
3	H	H	4-C <sub>8</sub> H <sub>5</sub>
4	СН <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
5	CH3	CH <sub>8</sub>	2-CH <sub>3</sub>
6	CH <sub>8</sub>	CH <sub>8</sub>	4-CH <sub>3</sub>
7	CH <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
8	CH3	1-C3 H7	4-CH <sub>3</sub>
9	CH3	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4-CH <sub>8</sub>
10	CH3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>8</sub>
11	осн8	осн	4-CH <sub>3</sub>
12	С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	4-CH <sub>8</sub>
13	С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	4-C <sub>8</sub> H <sub>5</sub>
14	i - C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	1-C8 H7	4-CH <sub>8</sub>

[0014]

【表2】

a	

9													10
R <sub>8</sub> · R <sub>6</sub> ′.	3′-сн₃	4 '-CH <sub>8</sub>	3', 4'-CH <sub>3</sub>	з'-сн	4'-CH <sub>3</sub>	3cH	4'-CH <sub>3</sub>	4 '-C3 H	4'-0CH <sub>8</sub>	4'-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	4'-0CH <sub>3</sub>	4'-C4 Hg	4'-0CH <sub>8</sub>
R <sub>5</sub> · R <sub>6</sub> ′	4-C2 H5	4-C2 H5	4-C2 H5	$4-C_3$ H <sub>7</sub>	$4-c_3$ H $_I$	4-C4 H9	4-C4 H9	$4-c_2$ H <sub>5</sub>	$4-C_2$ H <sub>5</sub>	$4-c_8$ H <sub><math>1</math></sub>	$4-C_8$ H <sub>7</sub>	4-C4 Hg	4-C4 H9
R4 . R4 '	сн	<sup>8</sup> н э	СН3	<sup>8</sup> н э	<sup>8</sup> н э	8н э	<sup>8</sup> нэ	сн	СНВ	<sup>8</sup> H⊃	$\mathbf{ch}_{8}$	$cH_8$	сн
化合物 N o.	11-14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	. 26
Rg . Rg '	н	н	Н	н	2'-CH3	3'-CH3	4'-CH3	н	3', 4'-CHg	н	н	н	2'-CH3
R <sub>5</sub> , R <sub>5</sub> '	H	2-CH3	3-CH <sub>8</sub>	4-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	4-CH3	3, 4-CH <sub>g</sub>	3, 4-CHg	4-C2 H6	4-C, H	4-C4 Hg	4-C2 H5
R4 、 R4 ′	CH3	CH3	СН	сн	СН	C H <sub>g</sub>	СН3	CH3	СН	СН	CH <sub>8</sub>	CHg	снз
化合物 No.	11-1	2	3	4	5	9	7	82	6	10	11	12	13

[0015]

【表3】

													L	5 
R <sub>6</sub> R <sub>6</sub>	4'-CH8	4'-CH3	4'-CH3	H	н	н	H	4'-CH3	4'-CHg	4'-CH3	4CHg	н	н	Ħ
R <sub>5</sub> , R <sub>5</sub> '	4-C2 H5	4-C3 H7	4-C4 Hg	H	$2-cH_8$	<sup>8</sup> H⊃−€	4-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>8</sub>	$4-c_2$ $H_5$	$_4$ – $_8$ H $_7$	$4-c_4$ $H_9$	$2-N$ (CH $_8$ ) $_2$	$3-N$ (CH $_3$ ) $_2$	$4-N$ (CH $_8$ ) $_8$
R4 - R4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$c_2$ $H_5$	С <sub>2</sub> Н <sub>Б</sub>	OCH	осн	осн	осн	оснз	осн	осн	оси	СН3	CH3	CH <sub>3</sub>
化合物 No.	11-40	41	42	43	44	45	97	47	48	49	05	51	23	£\$
R <sub>B</sub> \ R <sub>B</sub> '	H	H	н	н	н	2'-CH3	3'-CH3	4'-CH3	H	н	H	н	4'-CH <sub>8</sub>	
R <sub>5</sub> , R <sub>6</sub>	3-сн	H	2-CH <sub>8</sub>	3-CH3	4-CH <sub>3</sub>	4-CH3	4-CH3	4-CH3	Н	2-CH <sub>8</sub>	3-CH8	4-CHg	4-CH3	
R4 R4	H	13	1.3	C.1	C 1	C.1	C.1	C 1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
(te⊖th No.	11-27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	3.7	38	39	

【0016】本発明において、電荷輸送材料は表1~3 に記載した化合物に限定されるものではない。例えば表 2、3には、便宜上R4 とR4 ′、R5 とR5 ′、R6 40 は2種以上を混合して用いてもよい。 とR。 'が同一のベンジジン系化合物を記載したが、こ れらは互いに必ずしも同一でなくてもよく、さらに、R 4 ′、R<sub>5</sub> ′ およびR<sub>6</sub> ′ の置換位置もR<sub>4</sub> 、R<sub>5</sub> およ

びR。と同一でなくてもよい。また、トリフェニルアミ ン系化合物およびペンジジン系化合物は単独でもあるい

【0017】前配一般式 (II) で表されるペンジジン系 化合物のうち、下記一般式(IV)

[化7]

(式中、Rr、Rr′、Rs およびRs′は、それぞれ 独立して水素原子またはメチル基を表わす。)または下 配一般式(V)

\* [0018] [化8]

$$\begin{array}{c|c} R_{9} \\ \hline \\ N \\ \hline \\ R_{10} \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ \hline \\ R_{10'} \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ \hline \\ R_{10'} \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ \hline \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ \hline \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ \hline \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} CH_{3$$

(式中、R, およびR, 'は、それぞれ独立して炭素数 2以上のアルキル基をを表わし、RioおよびRio'は、 それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基 または置換アミノ基を表わす。) で示される化合物は、 本出願人が特開昭62-247374号公報において既 に明かにしたように、溶剤に対する溶解性および前記ポ リカーポネート樹脂(III)に対する相溶性が高いた め、均一な強膜が得られ、均一な界面を形成できる。し たがって、上記一般式(IV)または一般式(V)で表さ れるペンジジン系化合物を使用して作製された電子写真 感光体の場合は、特に、高感度でかつ繰り返し安定性に 優れている。

【0019】電荷輸送層における結着樹脂としては、繰 り返し単位が前記構造式 (III ) で示されるポリカーボ ネート樹脂が使用されるが、その分子量は、粘度平均分 子量で20,000~100,000の範囲にあるもの が好ましい。粘度平均分子量が20,000未満の場合 には、塗布液の粘度が低く必要とする膜厚が得られない 40 ため、例えば浸漬塗布した場合に膜厚ムラが生じやす い。一方、粘度平均分子量が100、000より大きい と、逆に塗布液の粘度が高すぎて、必要とする膜厚の制 御が困難になる。また、結着樹脂は、粘度平均分子量が 20,000~100,000の範囲にあるポリカーポ ネート樹脂の中で、粘度平均分子量が異なるものを複数 混合して用いてもよい。また、本発明において、繰り返 し単位が前記構造式 (III ) で示されるポリカーポネー ト樹脂は必ずしも単独で用いる必要はなく、それが奏す

ポネート樹脂と混合して或いは共重合させたものを用い ることができる。

【0020】前配一般式(I)で示されるトリフェニル アミン系化合物および一般式(II)で表されるペンジジ ン系化合物は、重量比(%)で20:80~80:20 の範囲の混合比で使用される。トリフェニルアミン系化 合物が混合比で20重量%未満の場合は、クリーニング 30 性、クリーニングプレードとの摺動音が問題となり、一 方、トリフェニルアミン系化合物が80重量%より多い と、電気特性上の繰り返し安定性が低下する。また、電 荷輸送材料と結着樹脂は、重量比(%)が40:60~ 60:40の範囲で使用される。電荷輸送材料が40重 量%未満の場合は、電気特性が低下し感光体としての機 能を損ない、一方、電荷輸送材料が60重量%より多い と、耐摩耗性、耐剥離性、耐放電生成物性が極端に低下 する。

【0021】電荷輸送層を設ける際に用いられる溶剤と しては、ペンゼン、トルエン、キシレン、モノクロロペ ンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトン、2-プタノン 等のケトン類、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エ チレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロ フラン、エチルエーテル等の環状または直鎖状のエーテ ルなど、通常の有機溶剤が挙げられる。これらの溶剤は 単独または2種以上混合して用いることができる。ま た、電荷輸送材料、結着樹脂および溶剤からなる塗布液 の塗布方法としては、プレードコーティング法、ワイヤ ーパーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬 る作用、効果を損なわない範囲内で他の種類のポリカー 50 コーティング法、ビードコーティング法、エアーナイフ

コーティング法、カーテンコーティング法等、通常の方 法が採用される。電荷輸送層の厚みは、一般的に5~5  $0 \mu m$ 、好ましくは $10\sim30\mu m$ が適当である。

【0022】本発明の電子写真感光体の感光層が単層構 造からなる場合は、電荷発生材料および電荷輸送材料は 感光層が積層構造からなる場合と同様のものが用いら れ、結着樹脂としては前配電荷輸送層におけるポリカー ポネート系樹脂が用いられる。ポリカーボネート系樹脂 には前記電荷発生層における結着樹脂を50重量%以下 含有させることもできる。また、電荷輸送材料混合物と 10 して用いられるトリフェニルアミン系化合物とベンジジ ン系化合物および電荷輸送材料と結着樹脂の組成比は、 それぞれ重量比(%)が20:80~80:20および 60:40~40:60の範囲で使用される。

【0023】本発明の感光体は、また、導電性支持体と 感光層との間にさらに下引層を設けてもよい。この下引 層は感光層の帯電時において導電性支持体から感光層へ の電荷の注入を阻止すると共に、感光層を導電性支持体 に対して一体的に接着保持する接着層としての作用、あ るいは場合によっては導電性支持体の光の反射防止作用 20 等を示す。

【0024】この下引層を形成する材料としては、ポリ エチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メ タクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸 ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーポネート樹脂、 ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹 脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重 合体、ポリピニルアルコール樹脂、水溶性ポリエステル 樹脂、ニトロセルロース、カゼイン、ゼラチン、ポリグ ルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、 ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド等の結着樹脂の他 に、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化 合物等の有機チタニル化合物、ジルコニウムキレート化 合物、シランカップリング剤等の公知の材料を用いるこ とができる。また、下引層を形成する際の塗布方法とし ては、プレードコーティング法、ワイヤーパーコーティ ング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング 法、ピードコーティング法、エアーナイフコーティング 法、カーテンコーティング法等、通常の方法が採用され る。下引層の厚みは 0. 01~10 µm、好ましくは 0. 05~2μmが適当である。

【0025】本発明の感光体においては、複写機中に発 生するオゾンや酸化性ガスあるいは光、熱による感光体 の劣化を防止する目的で、感光層中に酸化防止剤、光安 定剤、熱安定剤等の添加剤を添加することができる。例 えば、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒ ンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールア ルカン、ハイドロキノン、スピロクマロン、スピロイン ダノンおよびそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機燐

フェノン、ペンゾトリアゾール、ジチオカルパメート、 テトラメチルピペリジン等の誘導体が挙げられる。ま た、感度の向上、残留電位の低減、繰り返し使用時の疲 労低減等を目的として、少なくとも1種の電子受容性物 質を含有させることができる。具体的には、無水コハク 酸、無水マレイン酸、ジプロモ無水マレイン酸、無水フ タル酸、テトラプロモ無水フタル酸、テトラシアノエチ レン、テトラシアノキノジメタン、ロージニトロペンゼ ン、m-ジニトロペンゼン、クロラニル、ジニトロアン トラキノン、トリニトロフルオレノン、ピクリン酸、o -ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、フタル酸等の 電子受容性物質を挙げることができる。これらのうち、 フルオレノン系、キノン系や塩素原子、シアノ基、ニト 口基等の電子吸引基を置換したベンゼン誘導体が特に好 ましい。

16

[0026]

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明す る。なお、実施例において、「部」は、「重量部」を意 味する。

#### 実施例1

導電性支持体としてアルミニウム基体を用い、ジルコニ ウム化合物(商品名:オルガチックス2C540、マツ モト製薬社製) 10部およびシラン化合物(商品名:A 1110、日本ユニカー社製) 1部と1-プロパノール 40部およびプタノール20部からなる溶液をアルミニ ウム基体上に浸漬コーティング法で塗布し、150℃に おいて10分間加熱乾燥して膜厚0、12μmの下引層 を形成した。次いで、x型無金属フタロシアニン結晶1 部を、ポリピニルプチラール樹脂(商品名:エスレック 30 BM-S、積水化学社製) 1部およびシクロヘキサノン 100部と混合し、ガラスピーズと共にサンドミルで1 時間処理して分散した後、得られた塗布液を上記下引層 上に浸漬コーティング法で塗布し、100℃において1 0 分間加熱乾燥して、膜厚 0. 2 5 μmの電荷発生層を 形成した。次に、トリフェニルアミン系化合物(化合物 No. I-6) 8 部およびペンジジン系化合物 (化合物) No. II-27) 2部と、繰り返し単位が前記構造式 (III) で示されるポリカーポネート樹脂(粘度平均分 子量Mv:41,000)10部をモノクロロベンゼン 85部に溶解し、得られた塗布液を電荷発生層が形成さ れたアルミニウム基体上に浸漬コーティング法で塗布 し、115℃において1時間加熱乾燥して膜厚18μm の電荷輸送層を形成し、塗布膜の状態(塗膜性)を目視 により観察した。

【0027】この様にして得られた電子写真感光体につ いて、その電子写真特性を静電複写紙試験装置(エレク トロスタティックアナライザーEPA-8100:川口 電気社製)を用いて測定した。すなわち、常温常温(2 0℃、40%RH) の環境下、-6kVのコロナ放電を 化合物等が挙げられる。光安定剤の例としては、ペンソ 50 行い、感光体を帯電させた後、タングステンランプの光

を、モノクロメーターを用いて800nmの単色光に分 光し、感光体表面上で1μW/cm² になるように調整 し、照射した。そして、その初期表面電位 V。(ポル ト)、半減露光量E<sub>1/2</sub> (erg/cm<sup>2</sup>)を測定し、 その後10 luxの白色光を1秒間照射し、残留電位 Var (ポルト)を測定した。その結果を後記表4に示 す。

#### 【0028】実施例2

電荷輸送材料として、化合物No.I-10のトリフェ ニルアミン系化合物を6部、化合物No.~II-27のペ~10 電荷輸送材料として、化合物No.~I-6のトリフェニ ンジジン系化合物を4部用いた以外は、実施例1と同様 にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。 その結果を後記表4に示す。

#### 【0029】 実施例3

電荷輸送材料として、化合物No. I-3のトリフェニ ルアミン系化合物を5部、化合物No. II-27のペン ジジン系化合物を5部用いた以外は、実施例1と同様に して電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。そ の結果を後記表4に示す。

#### 【0030】実施例4

電荷輸送材料として、化合物No. I-6のトリフェニ ルアミン系化合物を6部、化合物No. II-27のペン ジジン系化合物を4部用い、結着樹脂として、繰り返し 単位が前記構造式(III)で示されるポリカーポネート 樹脂(粘度平均分子量Mv:92,000)8部用いた 以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製 し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

# 【0031】 実施例5

実施例1における化合物No. II-27のペンジジン系 化合物の代わりに、化合物No、II-15のペンジジン 30 系化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写 真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後 記表4に示す。

## 【0032】実施例6

電荷輸送材料として、化合物No. I-5のトリフェニ ルアミン系化合物を6部、および化合物No. II-15 のペンジジン系化合物を4部用いた以外は、実施例1と 同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行っ た。その結果を後記表4に示す。

## 【0033】 実施例7

電荷輸送材料として、化合物No.I-11のトリフェ ニルアミン系化合物を1.6部、および化合物No.II -15のペンジジン系化合物を6.4部用い、繰り返し 単位が前記構造式(III )で示されるポリカーポネート 樹脂(粘度平均分子量Mv:41,000)を12部用 いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作 製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示 す。

#### 【0034】実施例8

電荷輸送材料として、化合物No.I-6のトリフェニ 50 価を行った。その結果を後記表4に示す。

ルアミン系化合物 6 部、化合物 No. I-4のトリフェ ニルアミン系化合物3部および化合物No. II-27の ペンジジン系化合物を2部用い、結着樹脂として、繰り 返し単位が前配構造式(III)で示されるポリカーポネ ート樹脂(粘度平均分子量Mv:92,000)を9部 用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を 作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示 す。

18

#### 【0035】実施例9

ルアミン系化合物を9部、化合物No. II-27のペン ジジン系化合物を2部用い、結着樹脂として、繰り返し 単位が前記構造式 (III ) で示されるポリカーポネート 樹脂(粘度平均分子量Mv:41,000)を11部用 いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作 製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示

### 【0036】 実施例10

電荷輸送材料として、化合物No. I-11のトリフェ 20 二ルアミン系化合物を0.8部、化合物No.II-15 のペンジジン系化合物を 7. 2 部用いた以外は、実施例 1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様の測定を 行っ、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示

#### 【0037】 実施例11

電荷輸送材料として、化合物No. I-8のトリフェニ ルアミン系化合物8部および化合物No. II-27のペ ンジジン系化合物1部および化合物No. II-15のペ ンジジン系化合物1部を用い、結着樹脂として、繰り返 し単位が前記構造式(III)で示されるポリカーポネー ト樹脂(粘度平均分子量Mv:41.000)を10部 用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を 作製し、同様に評価を行った。その結果を後配表4に示 す。

## 【0038】 実施例12

電荷輸送材料として、化合物No. I-6のトリフェニ ルアミン系化合物5部および化合物No.II-27のペ ンジジン系化合物2部を用い、結着樹脂として、繰り返 し単位が前記構造式(III)で示されるポリカーポネー ト樹脂(粘度平均分子量Mv:41,000)を13部 用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を 作製し、同様に評価を行った。その結果を後配表4に示 す。

## 【0039】比較例1

実施例1におけるポリカーポネート樹脂の代わりに、下 配構造式(VI)で示される繰り返し単位を有するポリカ ーポネート樹脂(粘度平均分子量Mv:36,000) を用い、溶剤としてジクロロメタンを用いた以外は、実 施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評

【化9】

#### 【0040】比較例2

実施例1におけるポリカーポネートの代わりに、下記構造式 (VII) で示される繰り返し単位を有するポリカーポネート樹脂(粘度平均分子量Mv:37,000)を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を 10作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

【化10】

## 【0041】比較例3

電荷輸送材料として、化合物No. I-6のトリフェニルアミン系化合物のみを単独で10部用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

# 【0042】比較例4

電荷輸送材料として、下記式(VIII)で示されるスチルペン化合物を単独で10部用いた以外は、実施例1と

20

同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

【化11】

# 【0043】比較例5

電荷輸送材料として、下記式(IX)で示されるブタジエン化合物を10部単独で用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

【化12】

20

$$C_{2} H_{5}$$

$$C_{2} H_{5}$$

$$C_{2} H_{5}$$

$$C_{2} H_{5}$$

$$C_{2} H_{5}$$

【0044】 【表4】

[ ]	8	11 荷	<b>输 送</b>	No.	(組成:重量%)			電気特性			
}	電力	j 😭	送材	料	結替機		箜膜性	۷o	E /1/2	V RP	
	植類	組成	種類	組成	種類	組成	4				
実施例1	I -6	40	II -27	10	Ш	50	良好	-820	7.2	-88	
実施例 2	I -10	30	II -27	20	I	50	良 好	-815	7.0	-40	
実施例3	I -8	25	П -27	25	Ш	50	良 好	-825	7.9	-50	
実施例4	I -8	40	II -27	20	Ш	40	良 好	-811	7.1	-85	
実施例 5	1 -6	40	11-15	10	Ш	50	良 好	-820	7.1	-45	
実施例 6	1 -5	80	II -15	20	Щ	50	良 好	-818	7.7	-45	
実施例7	1 -11	8	II -15	32	ш	80	良 好	-825	7.0	-40	
実施例8	1 -6 1 -4	80 15	п –27	10	III	45	良 好	-813	7.8	-47	
実施例9	£ −6	45	n -27	10	II	45	良 好	-820	7.3	-38	
実施例10	I -11	4	II -15	36	Ш	80	良 好	-826	7.0	-88	
実施例11	8- I	40	II -27 II -15	55	ш	50	良 好	-817	6.9	-40	
実施例12	I -6	25	II -27	10	Ш	65	良好	-825	7.8	-55	
比較例1	1 -6	40	П -27	10	VI	50	良好	-815	7.8	-43	
比較例2	I -6	40	II -27	10	VI	50	良 好	-818	6.9	-85	
比較例3	1 -8	50	_		Ш	50	良 好	-815	8.4	-75	
比較例4	W	50		_	П	50	良 好	-818	7.0	-45	
比較例5	IX.	50		_	ш	50	良 好	-811	10.2	-55	

# 【0045】 実施例13~20

導電性指示耐としてアルミニウムパイプを用い、上記実 施例  $1\sim8$  におけると同様の条件でドラム型の電子写真 30 比較例  $1\sim5$  と同一の条件でドラム型の電子写真感光体 感光体を作製した。得られた電子写真感光体をデジタル 複写機 (Able1301α:富士ゼロックス (株) 製)に装着し、複写を6万回繰り返し、6万回後の画質 欠陥の評価および摩耗量を測定した。その結果を表5に

# 示す。

【0046】比較例6~10

を作製し、実施例13と同様に評価を行った。その結果 を表5に示す。

[0047]

【表5】

感光体 摩耗量 画質(6万枚コピー後) 模成 ( µ m) 実施例1 実施例13 欠陥なし 実施例14 実施例2 欠陥なし 3.7 実施例15 欠陥なし 実施例3 8.0 実施例18 実施例4 欠陥なし 8.9 実施例17 実施例5 欠陥なし 3.4 実施例18 実施例6 欠陥なし 3.7 実施例19 実施例7 欠陥なし 2.8 実施例20 実施例8 欠陥なし 3.4 摩耗傷プリント、全面カプリ、ト 比較例6 比較例1 6.7 ナーフィルミング発生 摩耗傷プリント、全面カブリ、ト 比較例7 比較例2 10.0 ナーフィルミング発生

画質濃度低下、トナーフィルミン

全面カブリ、トナーフィルミング

画質濃度低下、トナーフィルミン

# [0048]

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、電荷輸送材料として、上配の特定のトリフェニルアミン系化合物とペンジジン系化合物とを併用し、結着樹脂として、特定のポリカーポネート樹脂を主成分とするポリカーポネート系樹脂を用いるので、上配表4および5の配載から明 30 かのように、高い光感度と優れた繰り返し安定性を有し、かつ高い耐摩耗性が得られる。

比較例8

比較例9

**比較例10** 

比較例3

比較例4

比較例5

グ発生

グ発生

発生

# 【図1】



## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電子写真感光体の1例の模式的断面 図である。

3.1

5.8

6.0

【図2】 本発明の電子写真感光体の他の1例の模式的 断面図である。

## 【符号の説明】

1…導電性支持体、2…電荷発生層、3…電荷輸送層体、4…下引き層。

## 【図2】



#### フロントページの続き

## (72)発明者 上坂 友純

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 星崎 武敏

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 小島 文夫

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内